



**Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets**



⑪ Numéro de publication : 0 581 642 A1

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

② Numéro de dépôt : 93401873.0

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08G 69/48, C08G 63/91,  
C08G 65/48, C08G 65/32**

22 Date de dépôt : 20.07.93

③ Priorité : 24.07.92 FR 9209186

④ Date de publication de la demande :  
02.02.94 Bulletin 94/05

84 Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

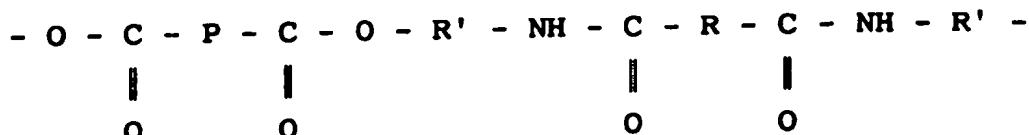
71 Demandeur : ELF ATOCHEM S.A.  
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10  
F-92800 Puteaux (FR)

72 Inventeur : Douhi, Abderrahim  
5, rue de l'Île de France  
F-83600 Saint Florentin (FR)  
Inventeur : Fradet, Alain  
28, rue Benoît Melon  
F-92130 Issy Les Moulineaux (FR)  
Inventeur : Judas, Didier  
11, rue Beudant  
F-75017 Paris (FR)

74 Mandataire : Le Guen, Gérard et al  
CABINET LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris Cedex 09 (FR)

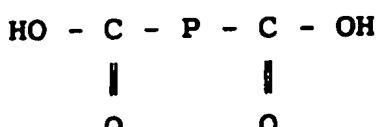
**54 Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisoxazines ou de bisoxazolines.**

57 Polymères et copolymères comprenant au moins un motif récurrent de formule :



dans laquelle :

- R est une liaison simple ou une chaîne hydrocarbonée,
- R' est une chaîne hydrocarbonée à deux ou trois atomes de carbone,
- P est le reste d'un oligomère



dont la viscosité de solution déterminée dans le méta-crésol à 30°C à une concentration de 0,5 g/dl est inférieure à 0,50 dl·g<sup>-1</sup>.

#### Procédé d'obtention de ces polymères et copolymères

La présente invention concerne des polymères et des copolymères pouvant atteindre des masses molaires élevées et leur procédé d'obtention à pression atmosphérique, sans élimination de sous-produits, par une réaction rapide adaptable au procédé R.I.M. (moulage par injection et réaction) à 150-350° C. Plus précisément, cette réaction est une addition de coupleurs de chaînes de type iminoéthers cycliques et d'oligomères à extrémités réactives carboxy.

Les polycondensations classiques sont des réactions équilibrées. Il est difficile d'obtenir des polymères de masses molaires élevées à moins de travailler à température élevée, sous pression réduite pendant un temps de réaction très long, d'où l'existence de réactions secondaires et éventuellement de dégradations des polymères.

10 Pour pallier ces difficultés, la demanderesse a fait réagir en masse des oligomères bien définis à extrémités réactives, à une température supérieure à leur température de fusion, avec des molécules appelées coupleurs de chaîne (CC) pour obtenir un produit de forte masse molaire. Les CC auxquels la demanderesse s'est intéressée sont, plus précisément, des bisoxazines et des bisoxazolines.

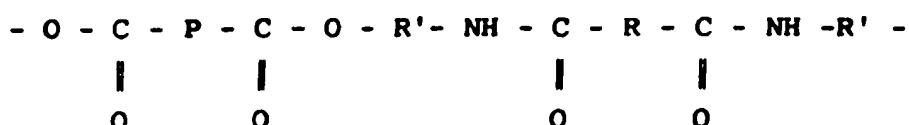
15 Il est connu d'utiliser de tels coupleurs de chaînes pour accroître les masses molaires de polymères de masses molaires déjà élevées, porteurs de fonctions réactives, mais présentes en faible teneur. On augmente alors la viscosité de ces polymères, et on en diminue l'acidité résiduelle.

Ainsi, le brevet japonais Kokai Tokkyo Koho JP 63099228 décrit la coextrusion d'un polytéraphthalate d'éthylène de masse molaire élevée et comportant peu de fonctions carboxy terminales, et d'une bisoxazoline.

20 Toutefois, ce document selon lequel les produits de départ sont des polymères de masses molaires élevées, n'indique pas comment surmonter les difficultés d'obtention de tels polymères, et particulièrement par polycondensation.

La présente invention a donc pour objet des polymères et copolymères comprenant au moins un motif récurrent de formule :

25

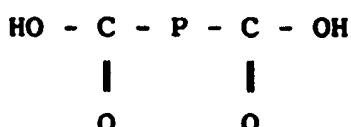


30

dans laquelle

- . R est une liaison simple, une chaîne hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou cyclique, ou aromatique pouvant être substituée,
- . R' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ou aromatique, pouvant être substituée et dont la chaîne la plus courte reliant les motifs - O ... et - NH ... voisins comporte deux ou trois atomes de carbone, et
- . P est le reste d'un oligomère

40

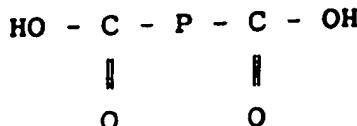


45

dont la viscosité de solution déterminée dans le méta-crésol à 30°C à des concentrations de 0,5 g/dl est inférieure à 0,50 dl g<sup>-1</sup>;

- . R peut par exemple consister en :
  - une liaison simple
  - une chaîne hydrocarbonée du type (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> avec q compris entre 1 et 24 dans laquelle un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être mono- ou di- substitués et pouvant comporter un cycle aliphatique ou aromatique, ou encore une insaturation oléfinique,
  - un ortho-, méta- ou para- phénylène, ou un ortho-, méta- ou para- alkylphénylène, pouvant être substitués.
- . R' peut être par exemple constitué de :
  - une chaîne hydrocarbonée du type -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, avec p = 2 ou 3, dont un ou plusieurs atomes de carbone constitutifs peuvent être mono- ou di- substitués par des groupes alkyle tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle,
  - deux de ces atomes de carbone consécutifs pouvant de surcroît faire partie d'un cycle benzénique, pouvant lui même être substitué par un ou plusieurs groupes alkyle.

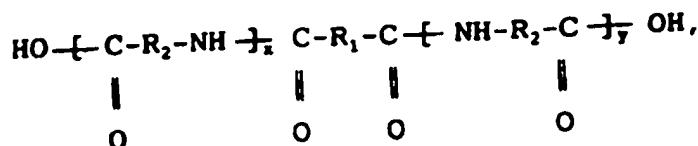
· P est le reste d'un oligomère



mono- ou polyséquencé dont les séquences peuvent par exemple consister en polyamide, polyéther, 10 polyester. On citera, en particulier :

- un polyamide à extrémités di-COOH obtenu à partir de
- diacides aromatiques, par exemple acides iso et téraphthalique, acides naphthalènes dicarboxyliques (en position 2,6; 1,5; 2,7), 4,4' dicarboxyphénylethère, 4,4' dicarboxybiphényle,
- diacides ou anhydrides aliphatiques, par exemple en C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub> linéaires ou ramifiés tels qu'acides adipique, sébacique, décane-1,10-dioïque, dodécane-1,12-dioïque, fumarique, anhydride maléique,
- diacides cycloaliphatiques tels qu'acide cyclohexane
- diamines cycloaliphatiques, par exemple 4,4'-diamino-bis(cyclohexyl méthane) substituée ou non telle la bis(3,3'-méthyl-4,4'-amino-cyclohexylméthane), la bis(4,4'-amino-cyclohexylméthane), l'isophorone diamine,
- diamines aliphatiques, par exemple en C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub> linéaires ou ramifiés, telles que l'hexaméthylène-1,6-diamine, la dodécaméthylène -1,12-diamine,
- lactames, par exemple en C<sub>5</sub> à C<sub>14</sub> tels que les caprolactames, dodécalactames,
- aminoacides, par exemple en C<sub>5</sub> à C<sub>24</sub> tels que l'acide 11-aminoundécanoïque, en présence d'un excès de diacide, et ayant pour formule :

25



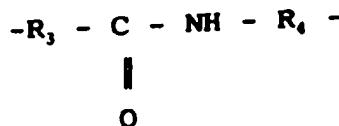
30

tel que décrit dans la demande de brevet européen EP-A-281 461 au nom de la Demanderesse, et dans lequel

· R<sub>2</sub> est :

- une chaîne hydrocarbonée constituant un lactame et/ou un aminoacide, ou
- une structure

40



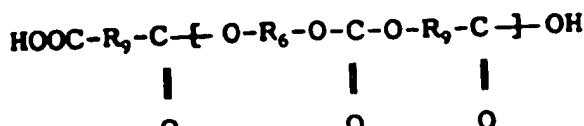
45 dans laquelle R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont respectivement les restes hydrocarbonés d'un diacide et d'une diamine ;

· R<sub>1</sub> représente le reste du diacide organique utilisé comme limiteur de chaîne;

· x et y sont des nombres entiers > 0, tels que x + y ≥ 1,

- un polyester à extrémités di-COOH à structure aliphatique ou semi-aromatique pouvant comporter une ou plusieurs insaturation oléfiniques, obtenu à partir de diacide et/ou d'anhydride d'acide en excès, tels que ceux cités précédemment, et que l'anhydride succinique ou phthalique, et de diol, tel que diol aliphatique en C<sub>2</sub> à C<sub>2</sub> linéaire ou ramifié, par exemple éthylène glycol, propylène glycol, butane -1,4-diol, pentane -1,5-diol, hexane-1,6-diol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, et ayant pour formule :

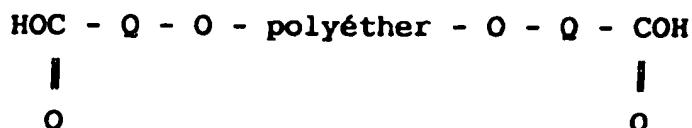
55



5 dans laquelle  $t$  est supérieur à 1,  $R_8$  représente le reste d'un diol, et  $R_9$  le reste d'un diacide et/ou d'un anhydride d'acide,

- un polyamide à extrémités di-COOH à structure semi-aromatique obtenu à partir de diacides aromatiques et/ou aliphatiques, de diamines cycloaliphatiques et/ou aliphatiques, et/ou de lactame et/ou d'aminoacide tels que ceux cités précédemment, dans un rapport tel que  $[CO-OH]/[NH_2] = m+1/m$ , avec  $m$  entier  $\geq 1$ , et en particulier un polyamide tel que décrit dans la demande de brevet EP-A-313 436 au nom de la Demanderesse,
- un polyéther à terminaisons di-COOH de formule

10

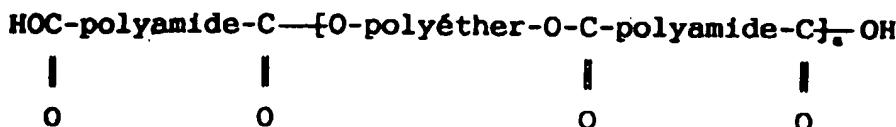


15

20 dans laquelle  $Q$  est une chaîne hydrocarbonée de type  $(CH_2)_n$ ,  $n$  étant compris entre 1 et 24, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être mono- ou disubstitués, ce polyéther étant obtenu par modification chimique d'un polyéther di-OH, telle que la réaction avec 2 moles d'un diacide, par mole de polyéther, ce polyéther diOH pouvant consister en polyéthylène glycol, polypropylène glycol, polytetraméthylène glycol, ou en leurs copolymères,

- un oligomère triséquencé ( $a = 1$ ) ou polyséquencé ( $a > 1$ ) de formule :

25

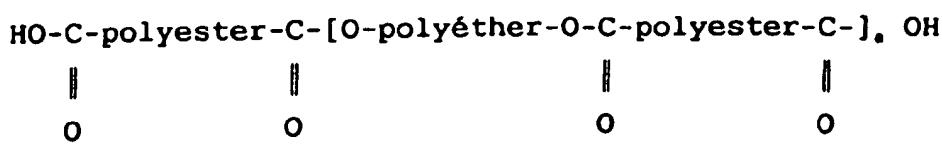


30

35 obtenu à partir de polyamide à extrémités di-COOH et de polyéther à extrémités di-OH, tels que ceux décrits précédemment,

- un oligomère obtenu par substitution d'une séquence polyester à chaque séquence polyamide d'un oligomère précédent, c'est-à-dire un oligomère triséquencé ( $a = 1$ ) ou polyséquencé ( $a > 1$ ) de formule :

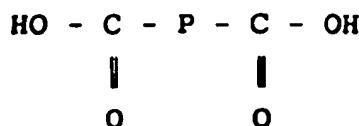
35



40

Les oligomères

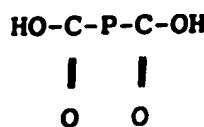
45



50 mis en oeuvre ont notamment des viscosités de solutions, déterminées dans le méta-crésol à 30°C, à des concentrations de 0,5 g/dl, comprises entre 0,05 et 0,50 dl g<sup>-1</sup>, et des masses molaires moyennes en nombre  $\bar{M}_N$  comprises entre 300 et 5000.

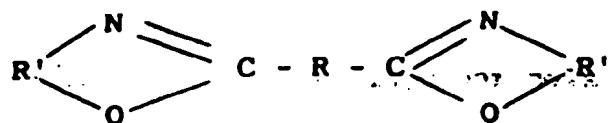
Les polymères selon la présente invention sont obtenus par réaction d'addition en masse d'oligomères

55



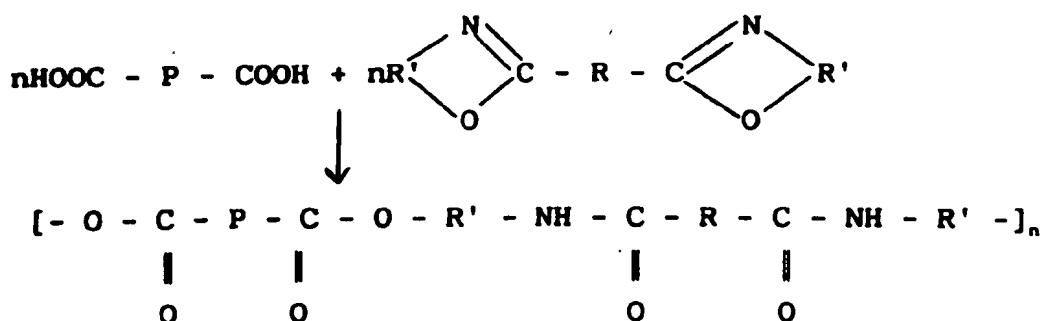
et de bisoxazines et/ou de bisoxazolines de formule

5



10 dans laquelle R, R' et P sont tels que précédemment définis. Cette réaction d'addition ou de couplage est conforme au schéma général suivant :

15



20

25 Pour effectuer cette synthèse, il convient de choisir une température telle que la viscosité de l'oligomère soit suffisamment faible, et notamment inférieure à 500 Pa.s et de préférence inférieure à 300 Pa.s, pour que les molécules de coupleurs de chaînes puissent se disperser, s'incorporer et/ou se solubiliser dans l'oligomère. Cette température est comprise entre 100 et 350°C, et de préférence entre 150 et 330°C.

30 La durée de la réaction sous atmosphère inerte est comprise entre 1 et 120 minutes, de préférence entre 5 et 30 minutes, à pression atmosphérique.

35 On peut ainsi obtenir des polymères selon l'invention, dont les viscosités de solution déterminées dans le méta-crésol à 30°C, à des concentrations de 0,5 g/dl sont supérieures à celles de l'oligomère (ou des oligomères) de départ pouvant atteindre, par exemple, des valeurs supérieures à 0,8 dl g<sup>-1</sup>, de masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  élevées, supérieures à 10000, sans élimination de sous-produits et sans les autres difficultés inhérentes aux polycondensations classiques.

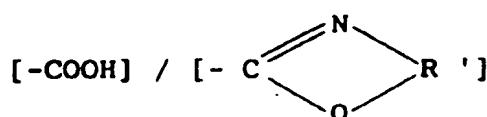
40 On peut utiliser un ou plusieurs coupleurs de chaînes et un ou plusieurs oligomères. Ainsi, l'ajout simultané ou au contraire, consécutif, d'oligomères différents, permet d'obtenir des polymères à caractères statistiques ou séquencés plus ou moins prononcés.

45 L'utilisation d'un catalyseur n'est pas nécessaire, mais accélère la réaction. On ajoute alors 0,001 à 2 % en poids, par rapport aux oligomères et aux coupleurs de chaînes, et de préférence 0,01 à 0,5 % d'un ou plusieurs catalyseurs classiques, tels que la 4,4' diméthylaminopyridine, l'acide paratoluènesulfonique, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, ou ceux décrits dans la demande de brevet européen EP-A-425 341 au nom de la Demanderesse.

50 Dans ces conditions, la réaction peut être effectuée en discontinu dans un réacteur agité, ou dans une extrudeuse. On peut alors opérer par mélange sec, ou incorporer le coupleur dans l'oligomère fondu au niveau d'un fourreau de l'extrudeuse, en l'introduisant en continu en fonction du débit de l'extrudeuse afin de respecter la stoechiométrie des fonctions réactives.

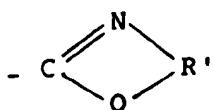
De préférence, on maintient le rapport

50



entre 0,95 et 1,05.

55 De ce fait, le produit de la réaction comportera des groupements terminaux -COOH si ce rapport est supérieur à 1, des groupements terminaux



si ce rapport est inférieur à 1, ou à la fois ces deux groupements terminaux si ce rapport est égal à 1.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Dans ces exemples :

10 - les points de fusion et de transition vitreuse ont été déterminés par Calorimétrie par analyse différentielle (DSC, DuPont 9900). Les points de fusion ont été déterminés au maximum de l'endotherme de fusion à une vitesse de chauffage de 20° C/min, au second passage après un cycle de chauffage à 20°C/min. jusqu'à une température supérieure au point de fusion de l'échantillon analysé, suivi d'un refroidissement à 40°C/min. jusqu'à température ambiante.

15 - Les pertes de masse ont été mesurées par Thermogravimétrie (TGA DuPont 951) à 20° C/min.  $T_{5\%}$  correspond à la température à laquelle le produit a perdu 5 % de sa masse initiale.

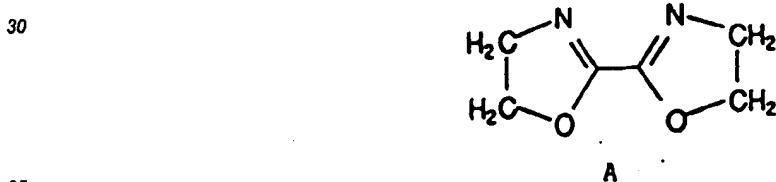
20 - Les dosages chimiques ont été effectués sur un appareil Mettler DL40 RC. Un dosage à blanc a toujours été effectué avant le dosage proprement dit.

25 L'acidité a été titrée par une solution alcoolique de potasse 0,1N ou 0,05N, l'échantillon étant dissous dans un mélange toluène/chloroforme 1/1 (vol) ou dans l'alcool benzylique à 40°C lorsqu'il n'était pas soluble dans les conditions précédentes (cas des oligomères, polymères et copolymères contenant des blocs polyamide).

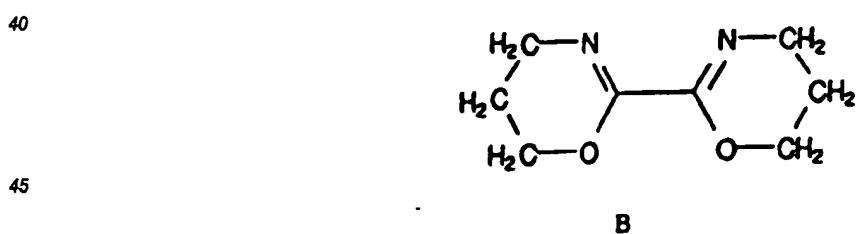
- La viscosité de solution  $\eta_{inh}$  a été déterminée dans le méta-crésol à 30°C à des concentrations de 0,5 g/dl.

30 Les coupleurs de chaînes utilisés et les oligomères de départ sont les suivants :

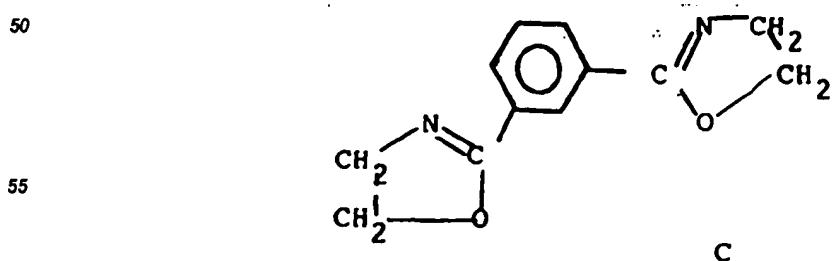
Coupleurs de chaînes :



35

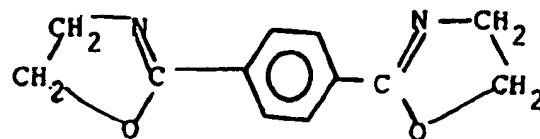


45



55

5



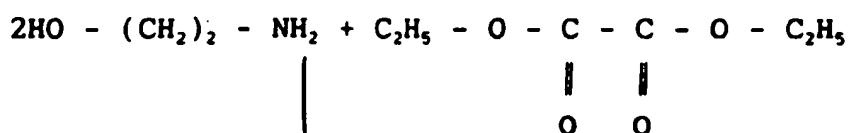
D

10

Ces coupleurs de chaînes peuvent être obtenus par réaction d'un diacide ou d'un diester et d'un amino alcool, suivie d'une cyclisation.

Ainsi, on peut obtenir le coupleur de chaîne A de la manière suivante :

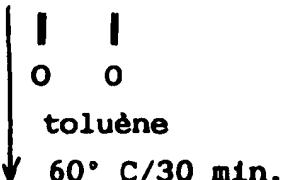
15



20

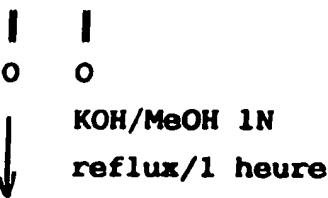
éthanol  
température ambiante

25

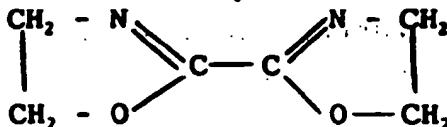


30

100° C/90 min.



35



45

Oligomères :

Les oligomères I, II et III sont représentés dans le tableau ci-dessous :

50

5

10

15

20

25

30

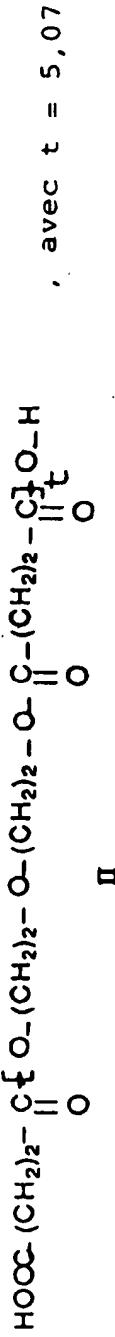
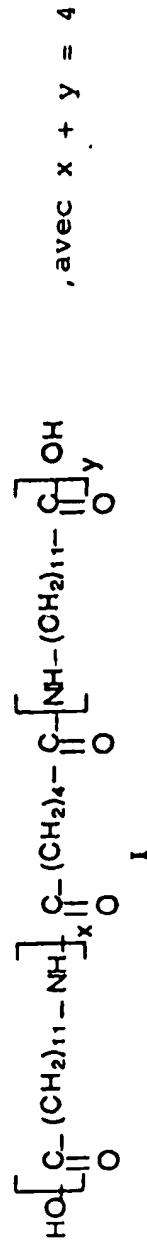
35

40

45

50

55



III

avec  $z = 14,19$  et  $x + y = 3,86$

L'oligomère IV, fonctions terminales di-COOH, est obtenu à partir :

- d'acide téraphthalique (T)
- d'acide isophthalique (I)
- de lactame 12 (L12)
- et de bis(3,3'-méthyl-4,4'-amino cyclohexyl) méthane (BMACM) avec T/I/L12/BMACM = 2,8/1,2/3/3 (en moles).

5 L'oligomère V est obtenu à partir des mêmes monomères avec T/I/L12/BMACM = 3,6/2,4/5/5 (en moles).

L'oligomère VI, à fonctions terminales di-COOH, est obtenu à partir :

- d'acide téraphthalique (T),
- d'hexaméthylène diamine (HMDA),
- et de lactame 12 (L12),

10 avec T/HMDA/L12 = 6/5/6 (en moles).

Contrairement aux oligomères I à V, amorphes, l'oligoamide VI est semi-cristallin.

15 Les caractéristiques des oligomères de départ sont consignées dans le tableau ci-dessous.

15	Oligomères	fonctions COOH terminales (mol kg <sup>-1</sup> )	$\eta_{inh}$ (dlg <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_n$	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)
18	I	1,915	0,16	1045	145	355
20	II	1,783	0,08	1122	--	266
22	III	0,71	0,28	2817	151	340
25	IV	1,072	0,18	1865	--	335
28	V	0,667	0,25	3000	--	348
30	VI	0,775	0,18	2580	265	345

30 **Exemple 1 : Réaction de l'oligoamide I avec la bisoxazoline A**

Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 10,00 g (9,57 mmol) de I et 1,342 g (9,57 mmol) de bisoxazoline A. Le mélange est porté à 200° C sous agitation pendant 20 min pour donner, après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes:

35 [COOH] = 0,17 mol/kg  
 $[\eta]_{inh}$  = 0,52 dl/g  
T<sub>f</sub> = 152° C  
T<sub>5%</sub> = 360° C

40 **Exemple 2 : Réaction de l'oligoamide I avec la bisoxazine B**

Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 10,00 g (9,57 mmol) de I et 1,610 g (9,57 mmol) de bisoxazine B. Le mélange est porté à 200° C sous agitation pendant 20 min pour donner, après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes:

45 [COOH] = 0,13 mol/kg  
 $[\eta]_{inh}$  = 0,35 dl/g  
T<sub>f</sub> = 151° C  
T<sub>5%</sub> = 406° C

50 **Exemple 3 : Réaction de l'oligoester dicarboxy II avec la bisoxazoline A**

Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 10,00 g (8,913 mmol) de II et 1,249 g (8,913 mmol) de bisoxazoline A. Le mélange est porté à 180° C sous agitation pendant 20 min pour donner, après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes:

55 [COOH] = 0,12 mol/kg

$[\eta]_{inh} = 0,26 \text{ dl/g}$   
 $T_{5\%} = 337^\circ \text{C}$

**Exemple 4 : Réaction de l'oligoester II avec la bisoxazine B**

5

Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 10,00 g (8,913 mmol) de II et 1,499 g (8,912 mmol) de bisoxazine B. Le mélange est porté à 180° C sous agitation pendant 20 min pour donner, après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes:

10  $[\text{COOH}] = 0,08 \text{ mol/kg}$   
 $[\eta]_{inh} = 0,55 \text{ dl/g}$   
 $T_{5\%} = 346^\circ \text{C}$

**Exemple 5 : Réaction entre l'oligoamide I, l'oligoester II et la bisoxazoline A**

15

Dans un réacteur de 25 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 2,148 g (1,914 mmol) de II et 0,537 g (3,83 mmol) de bisoxazoline A. Le mélange est porté à 190° C sous agitation pendant 10 min. On ajoute ensuite 2,00 g (1,914 mmol) de I et chauffe à 200° C pendant 10 min. Après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes est obtenu :

20  $[\text{COOH}] = 0,21 \text{ mol/kg}$   
 $[\eta]_{inh} = 0,60 \text{ dl/g}$   
 $T_f = 156^\circ \text{C}$   
 $T_{5\%} = 390^\circ \text{C}$

25

**Exemple 6 : Réaction de l'oligomère tribloc III avec la bisoxazoline A**

30

Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup> équipé d'un chauffage à bain d'huile, d'une entrée et d'une sortie d'azote, et d'une agitation mécanique à ancre, on introduit 10,00 g (3,55 mmol) de III et 0,497 g (3,55 mmol) de bisoxazoline A. Le mélange est porté à 200° C sous agitation pendant 20 min pour donner, après refroidissement, un polymère ayant les caractéristiques suivantes:

35  $[\text{COOH}] = 0,16 \text{ mol/kg}$   
 $[\eta]_{inh} = 0,56 \text{ dl/g}$   
 $T_f = 152^\circ \text{C}$   
 $T_{5\%} = 403^\circ \text{C}$

**Exemple 7 : Réaction de l'oligoamide IV avec la bisoxazine C**

40

Dans un réacteur de 250 cm<sup>3</sup> muni d'une agitation et équipé d'un système permettant de travailler sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) on introduit 186,5 g (0,1 mole) d'oligoamide IV et 21,62 g (0,1 mole) de bisoxazine C.

Le réacteur est plongé dans un bain d'huile porté à 280° C. Le milieu réactionnel est agité par un agitateur tournant à 50 tours/min dès que la viscosité du milieu est suffisamment faible pour le permettre. Après 15 minutes à 280° C on observe une augmentation rapide de la viscosité du milieu réactionnel nécessitant une diminution de la vitesse d'agitation à 10 tours/min. Après 5 minutes dans ces conditions, la réaction est arrêtée.

45

Le polymère obtenu est translucide et ne présente selon l'analyse thermique qu'une transition vitreuse à 168° C.

Sa viscosité de solution est de 0,87 dl g<sup>-1</sup>.

**Exemple 8 : réaction de l'oligoamide V avec la bisoxazine D**

50

Dans le même réacteur décrit à l'exemple 7, on introduit 150 g (0,05 mole) d'oligoamide V et 10,81 g (0,05 mole) de bisoxazine D. En opérant dans des conditions analogues à celles de l'exemple 7, on observe après 10 minutes à 280° C une évolution de la viscosité du milieu réactionnel qui nécessite une diminution de la vitesse d'agitation. La réaction est arrêtée dans les cinq minutes suivantes.

55

Le polymère obtenu est translucide et ne présente selon l'analyse thermique qu'une transition vitreuse à 170° C. Sa viscosité de solution est de 0,93 dl g<sup>-1</sup>.

**Exemple 9 : Réaction de l'oligoamide VI avec la bisoxazine C**

Dans le réacteur décrit à l'exemple 7, on introduit 25,80 g (0,01 mole) d'oligoamide VI et 2,16 g (0,01 mole) de bisoxazine C. Le réacteur est plongé dans un bain régulant à 295° C. Le milieu devient fluide après 5 minutes à cette température. On l'agitie alors à la vitesse de 50 tours/minute pendant 15 minutes. Puis la vitesse d'agitation est réduite à 10 tours/minute et la réaction est poursuivie encore 5 minutes avant d'être arrêtée.

5 Le polymère obtenu est blanchâtre et opaque. Sa viscosité est de 0,78 dl g<sup>-1</sup>.

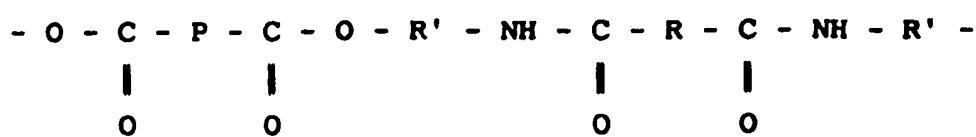
Le polymère obtenu est blanchâtre et opaque. Sa viscosité est de 0,78 dl g<sup>-1</sup>.

L'analyse thermique révèle, outre une transition vitreuse à 78° C, un point de fusion à 275° C.

10

**Revendications**

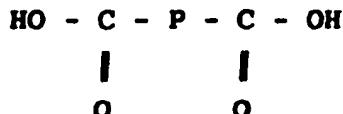
1 - Polymères et copolymères comprenant au moins un motif récurrent de formule :



20

dans laquelle :

- R est une liaison simple, une chaîne hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou cyclique, ou aromatique, pouvant être substituée,
- R' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ou aromatique, pouvant être substituée et dont la partie la plus courte reliant les motifs -O... et -NH... voisins comporte deux ou trois atomes de carbone, et
- P est le reste d'un oligomère



30

35

dont, notamment, la viscosité de solution déterminée dans le méta-crésol à 30°C à des concentrations de 0,5 g/dl est inférieure à 0,50 dl g<sup>-1</sup>.

2 - Polymères et copolymères selon la revendication 1, dans lesquels R est une liaison simple entre deux atomes de carbone.

3 - Polymères et copolymères selon la revendication 1, dans lesquels R est un groupe méta- ou para-phenylène.

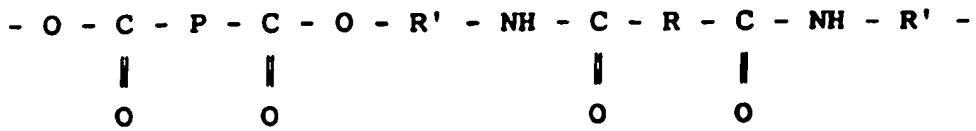
40

4 - Polymères et copolymères selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels R' est un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, avec p = 2 ou 3.

5 - Polymères et copolymères selon l'une des revendications 1 à 4, dans lesquels P est le reste d'un oligomère comportant :

- un ou plusieurs blocs de polyamide, et/ou
- un ou plusieurs blocs de polyester, et/ou
- un ou plusieurs blocs de polyéther.

6 - Procédé d'obtention de polymères et copolymères comprenant au moins un motif récurrent de formule :



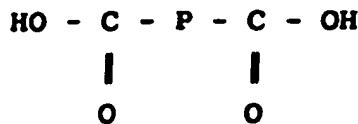
55

dans laquelle :

- R est une liaison simple, une chaîne hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou cyclique, ou aromatique, pouvant être substituée,
- R' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique ou aromatique, pouvant être substituée et dont la partie la

plus courte reliant les motifs - O ... et -NH ... voisins comporte deux ou trois atomes de carbone, et  
 - P est le reste d'un oligomère

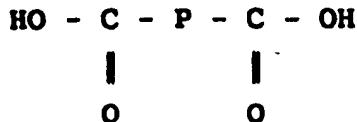
5



10

dont la viscosité de solution déterminée dans le méta-crésol à 30°C à des concentrations de 0,5 g/dl est inférieure à 0,50 dlg<sup>-1</sup> dans lequel on procède à une réaction d'addition en masse d'un ou plusieurs oligomère(s)

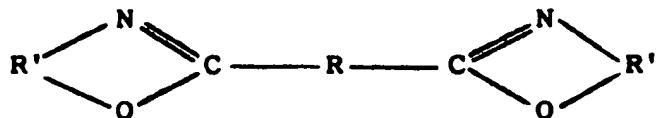
15



20

et d'une ou plusieurs bisoxazine(s) ou bisoxazoline(s) de formule(s) :

25



à une température supérieure à la température de fusion du ou des oligomère(s), à pression atmosphérique.

30

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température du milieu réactionnel est choisie entre 100 et 350° C, de sorte que la viscosité du ou des oligomères soit inférieure à 500 Pa.s, et en ce que la durée de la réaction est comprise entre 1 et 120 minutes.

8 - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel 0,001 à 2 % en poids, par rapport aux oligomères, aux bisoxazines et bisoxazolines, d'un ou plusieurs catalyseurs.

35

9 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la réaction d'addition en masse est effectuée en discontinu dans un réacteur agité, ou en continu dans une extrudeuse ou dans un réacteur continu.

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 40 1873

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)						
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 338 (C-527) 12 Septembre 1988 & JP-A-63 099 228 ( TEIJIN ) 30 Avril 1988 * abrégé *		C08G69/48 C08G63/91 C08G65/48 C08G65/32						
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 57 (C-098) 14 Avril 1982 & JP-A-57 002 336 ( TEIJIN ) 7 Janvier 1982 * abrégé *								
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 198 (C-502) 8 Juin 1988 & JP-A-63 000 313 ( TEIJIN ) 5 Janvier 1988 * abrégé *								
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)						
			C08G						
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 34%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>21 OCTOBRE 1993</td> <td>LEROUX ALAIN</td> </tr> </table> <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	21 OCTOBRE 1993	LEROUX ALAIN
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	21 OCTOBRE 1993	LEROUX ALAIN							